

Calorimétrie isotherme

L'étude par calorimétrie isotherme a été réalisée dans le but de mesurer le temps de prise du plâtre et de comprendre le mécanisme d'hydratation en étudiant notamment les phénomènes d'adsorption et d'absorption de l'eau.

En présence d'eau le sulfate de calcium semihydraté ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$) réagit pour former le dihydrate ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$) suivant une réaction exothermique.

De nombreuses études, portant sur la réaction d'hydratation du semihydrate de calcium ont mis en évidence une modification de la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre en fonction de la granulométrie et en présence de charges.

I- Appareillage

Le calorimètre utilisé est de type Tian Calvet-température ambiante. Il est maintenu à une température de 25 °C pendant les mesures. L'échantillon de plâtre et les additifs selon les cas, sont placés dans un creuset contenu dans une canne de mesure. Creuset et canne sont en verre de silice. Le volume d'eau déterminé pour un rapport massique eau/plâtre (e/p) donné est introduit dans le creuset grâce à une seringue graduée. L'eau est tout d'abord thermalysée dans la zone isotherme du calorimètre au dessus du plâtre afin qu'avant réaction, $T_{\text{eau}} = T_{\text{échantillon}} = T_{\text{calorimètre}}$. Le système atteint l'équilibre thermique à 25 °C en une quarantaine de minutes. Toute perturbation thermique dans la cellule de mesure due au mouvement de l'eau dans la canne est ainsi minimisée. Au moment où l'eau est injectée dans le creuset l'acquisition des mesures commence. On mesure en fonction du temps, la f.e.m (μV) proportionnelle au flux de chaleur mis en jeu au cours de la réaction d'hydratation du plâtre et qui traverse le capteur constitué d'une pile thermoélectrique. Le dispositif utilisé est présenté Figures V-1 et V-2.

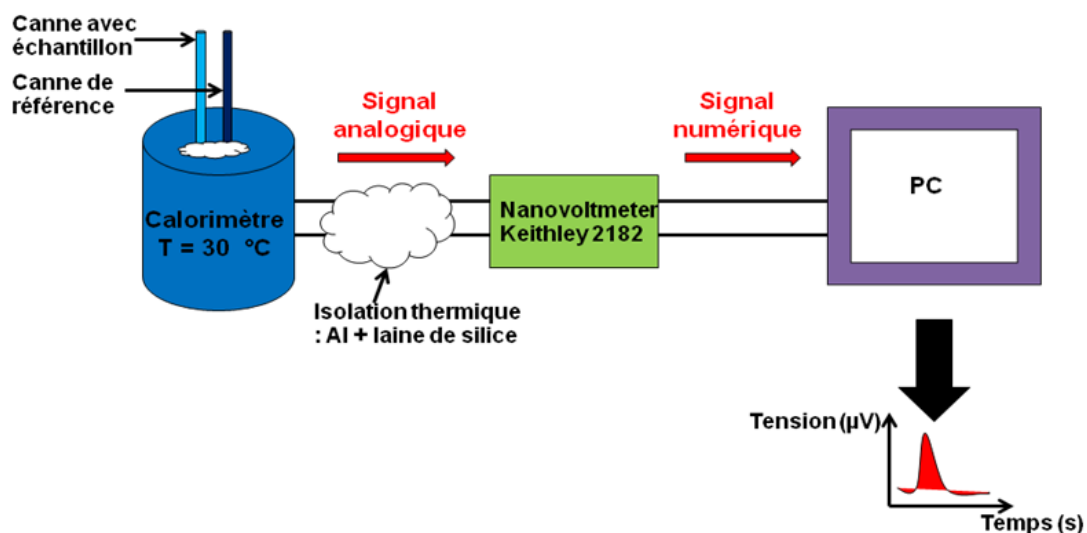


Figure V-1 : Dispositif utilisé pour effectuer les mesures par calorimétrie isotherme.

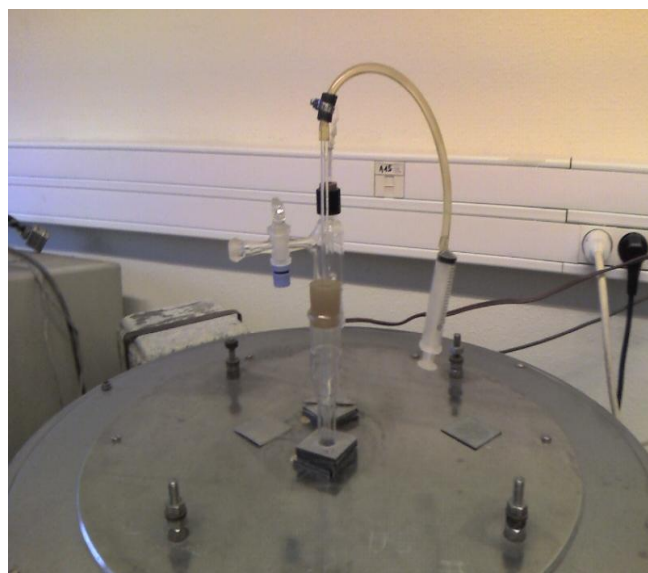
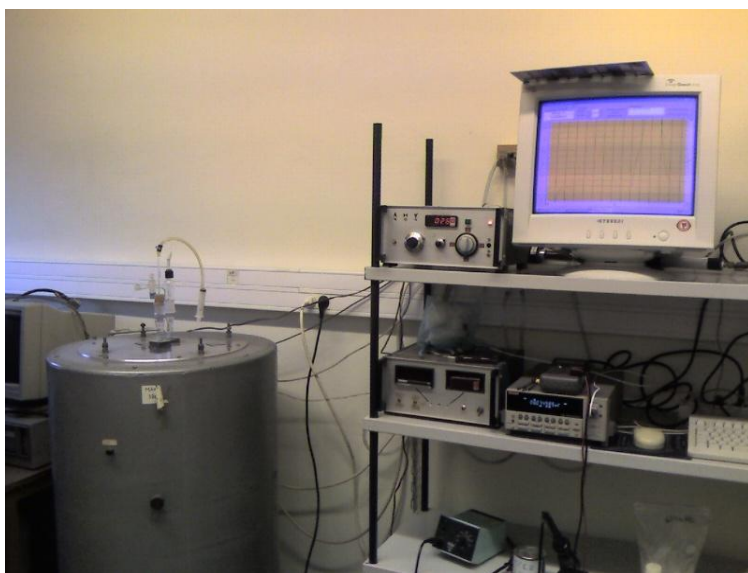


Figure V-2 : Photo du calorimètre isotherme (IM2NP CNRS).

Tout au long de ce chapitre les pourcentages de constituants seront des pourcentages massiques.

Le rapport massique eau/plâtre sera égal à 0,6 pour tous les essais. Ce rapport a été fixé dans une étude antérieure [1] puis à été validé pour nos compositions (G, C et C').

- Étalonnage de l'appareil avec le sulfate de calcium semihydrate pur

Afin de déterminer le coefficient d'étalonnage de l'appareil, nous avons utilisé la réaction d'hydratation du sulfate de calcium semihydrate pur dans un rapport e/p de 0,6.

Dans la littérature [82], l'enthalpie d'hydratation du semi hydrate pur reconnue est - 111,72 J/g. Pour déterminer le coefficient d'étalonnage il faut effectuer le rapport entre l'effet thermique mesuré expérimentalement (Q_{exp}) et l'effet thermique reconnu de la réaction ($Q_{\text{théo}}$).

Q_{exp} est obtenu en intégrant l'aire du pic observé par la méthode des trapèzes et $Q_{\text{théo}}$ est calculée à partir de l'enthalpie de la réaction d'hydratation du semihydrate et de la masse initiale d'échantillon analysé.

Les essais sont effectués trois fois afin de tester la reproductibilité des résultats. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure V-3.

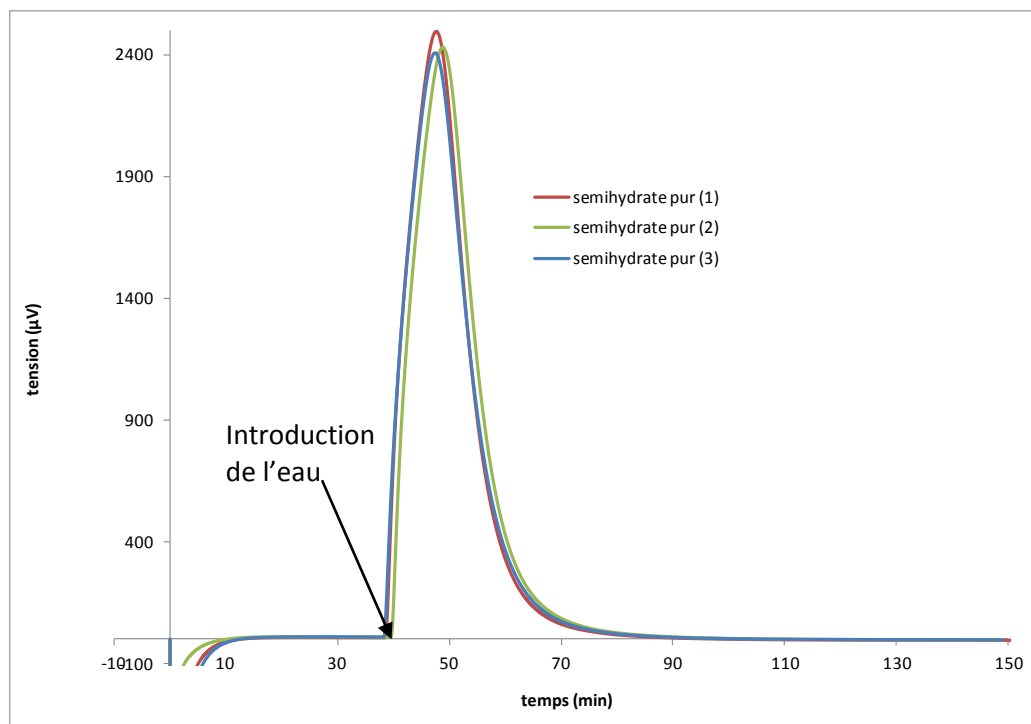


Figure V-3 : Courbes calorimétriques du semihydrate pur obtenues lors de l'étalonnage.

On observe sur la figure V-3 un seul pic exothermique reproductible. Ce phénomène correspond aux phénomènes de mouillage et d'hydratation du semihydrate pur. Dans

ce cas le mouillage et l'hydratation sont confondus car la cinétique de la réaction est rapide.

L'effet thermique mesuré expérimentalement (Q_{exp}) au cours de la réaction d'hydratation est comparé à l'effet thermique théorique de la réaction ($Q_{\text{théo}}$). Le coefficient d'étalonnage σ est donné par le rapport $Q_{\text{théo}} / Q_{\text{exp}}$. $Q_{\text{théo}}$ est calculée à partir de l'enthalpie de la réaction d'hydratation du semihydrate et de la masse initiale d'échantillon analysé et Q_{exp} est obtenue en intégrant l'aire du pic observé par la méthode des trapèzes. Les valeurs obtenues pour les cinq mesures sont données dans le Tableau V-1.

Masse analysée (mg)	$Q_{\text{théo}}$ (J)	Q_{exp} ($\mu\text{V.s}$)	σ ($\text{J} \cdot \mu\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
833	-93,06	1933930,22	-4,81208E-05
833	-93,06	1924098,25	-4,83667E-05
834	-93,17	1932408,62	-4,82165E-05

Tableau V-1: Détermination du coefficient d'étalonnage

Le coefficient d'étalonnage moyen est de - **4,82347E-05**. Ce coefficient d'étalonnage sera utilisé pour la suite des mesures.

L'écart maximum entre les valeurs de Q_{exp} est de 0,5 %.

Afin de s'assurer que l'introduction de l'eau dans le calorimètre ne perturbe pas la mesure, nous avons mesuré l'effet thermique correspondant au transfert de l'eau seule Figure V-4.

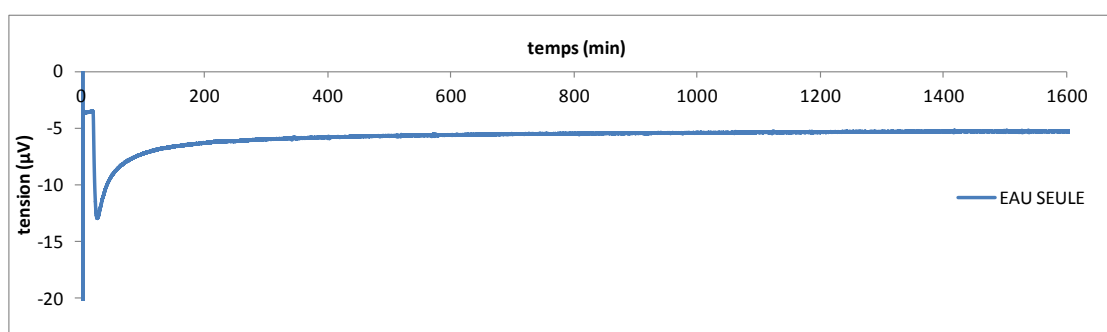


Figure V-4 : Courbe calorimétrique de l'eau

On observe qu'un faible effet endothermique de -1,5 J est enregistré. Il sera comparé et si besoin retranché aux effets thermiques ultérieurement mesurés.

II- Les matrices

II-1 Le plâtre industriel $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

II-1-1 Analyse par calorimétrie isotherme du plâtre industriel

L'hydratation du plâtre seul est effectuée avec un rapport massique eau/plâtre de 0,6. La courbe classique calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-5.

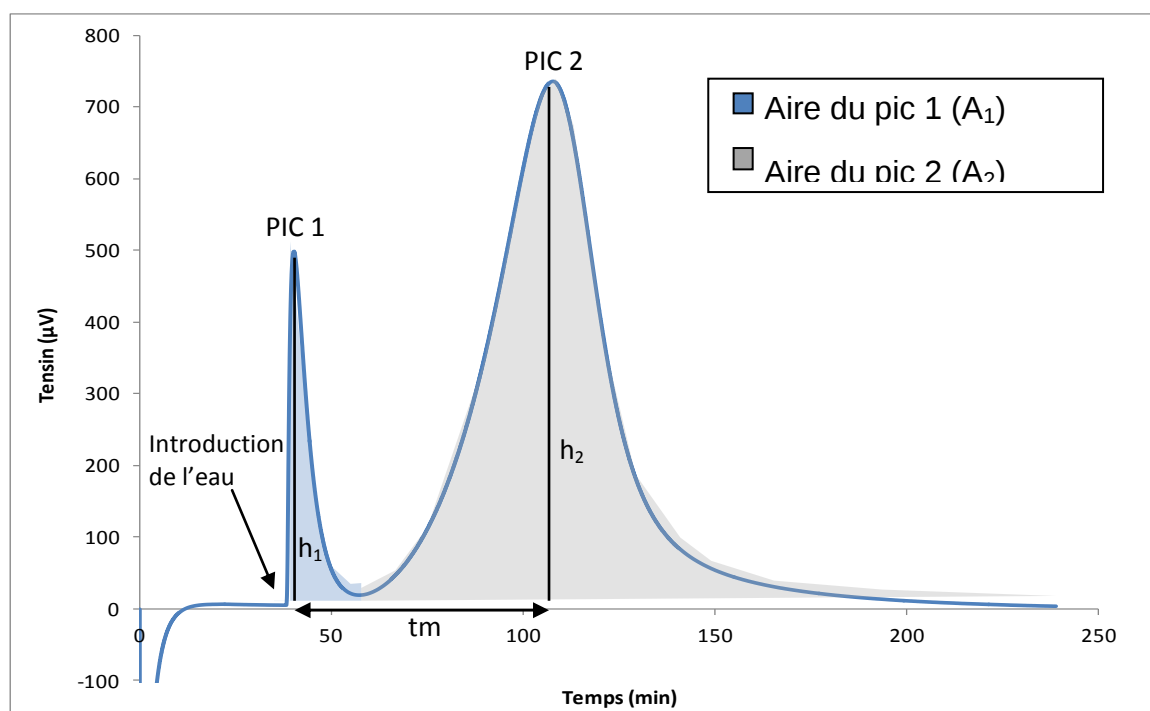


Figure V-5 : Courbe calorimétrique obtenue lors de l'hydratation du sulfate de calcium dihydraté

La figure V-5 présente deux pics exothermiques, le premier représente le phénomène de mouillage correspondant à la physisorption de l'eau à la surface du plâtre, on parle d'adsorption, le second pic représente le phénomène d'hydratation par absorption de l'eau.

A partir de cette courbe nous pouvons déterminer la quantité de chaleur dégagée au cours de l'hydratation du plâtre en intégrant l'aire des deux pics par la méthode des trapèzes et grâce au coefficient d'étalonnage. Dans le cas de l'hydratation du plâtre l'enthalpie totale calculée est de -103 J/g L'énergie d'adsorption est de -10 J/g et l'énergie d'absorption est de -93 J/g d'où le rapport des deux énergies est de 9,3.

Le temps écoulé entre le moment où on injecte l'eau dans le calorimètre et le temps correspondant au maximum du pic d'hydratation nous permet d'évaluer le temps de prise t_m . Dans le cas du plâtre industriel le temps de prise t_m est de 68 ± 3 min.

II-1-2 Influence de la granulométrie du plâtre industriel sur la cinétique de la réaction d'hydratation

Afin d'observer l'influence de la granulométrie du sulfate de calcium sur la réaction d'hydratation, nous avons tamisé du plâtre industriel à différentes granulométries moyennes. L'appareil utilisé est une tamiseuse As 200 control « g » de la marque Retsch.

Les thermogrammes de mesures en calorimétrie isotherme effectuées sur les différentes tranches granulométriques sont présentés sur la figure V-6.

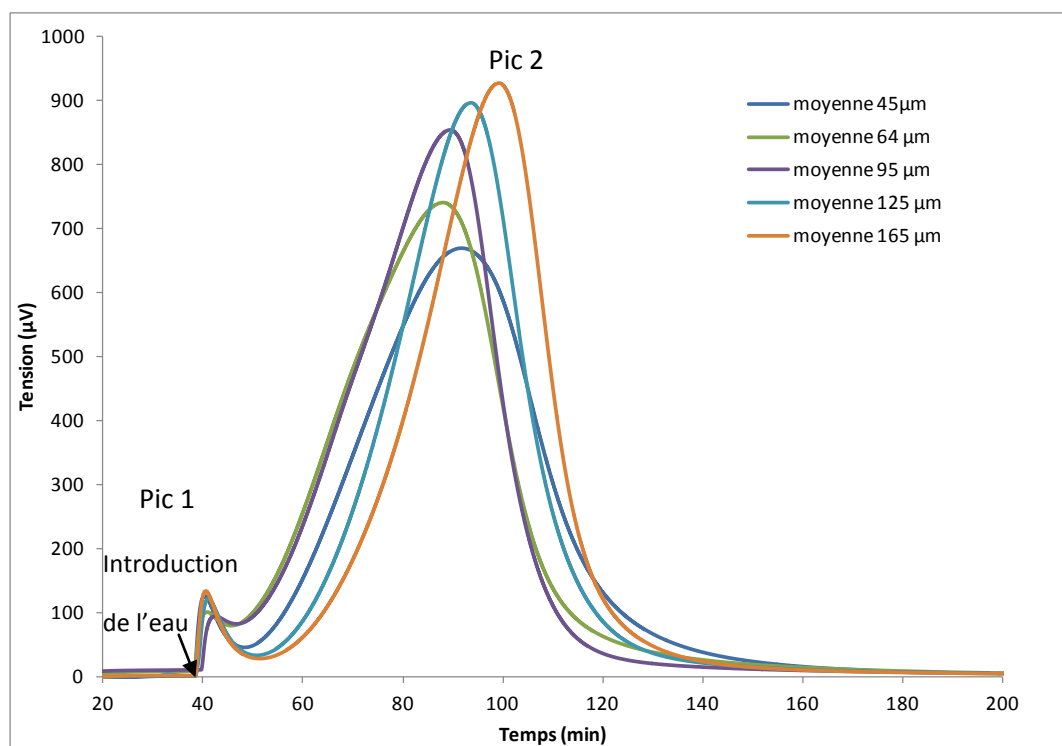


Figure V-6 : Courbes obtenues en calorimétrie isotherme pour différentes granulométries de plâtre industriel.

La figure V-6 montre que les cinq courbes présentent deux pics exothermiques. Le pic 1 qui est le pic de mouillage et le pic 2 qui est le pic d'hydratation. Plus les grains sont gros et plus le flux de chaleur maximal enregistré est grand. Toutefois la quantité de chaleur totale dégagée pour les différentes granulométries de plâtre est la même comme le montre le tableau V-2. En effet, l'hydratation des tranches granulométriques faibles présente un maximum de flux de chaleur (vitesse maximale de réaction) moins intense mais se déroule sur un temps plus long.

Tranche granulométrique	$\Delta H_{\text{pic 1}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{pic 2}}$ (J/g)	ΔH_{total} (± 2 J/g)	Tm (± 3 min)
45 μm	-2,4	-103,3	-105,7	53
64 μm	-1,2	-101,5	-102,7	48
95 μm	-1,5	-100,6	-102,1	51
125 μm	-2,7	-100,6	-103,3	58
165 μm	-2,7	-102,9	-105,6	61

Tableau V-2 : Enthalpies des réactions d'hydratation du plâtre à différentes granulométries et temps de prise mesurés par calorimétrie isotherme

Le tableau V-2 met en évidence que quelque soit la tranche granulométrique, les enthalpies relatives aux pics de mouillage et d'hydratation reste identiques à ± 2 % près. On peut donc dire que la granulométrie du plâtre n'influe pas sur l'enthalpie de la réaction d'hydratation du plâtre et que la réaction est totale.

On observe également sur la figure V-7 que le temps de prise est quasiment le même quelque soit la tranche granulométrique.

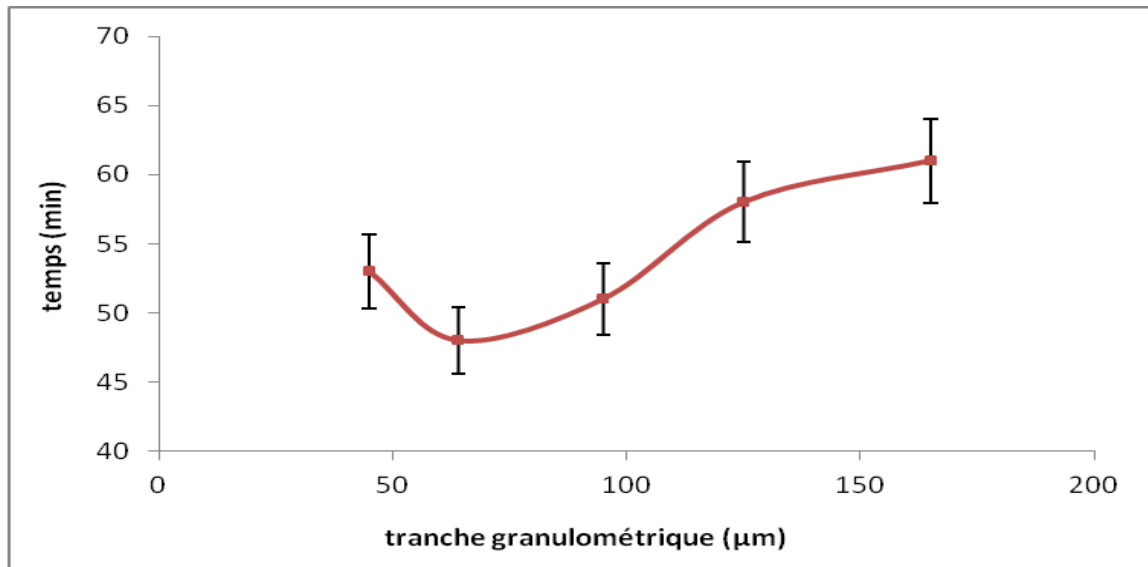


Figure V-7 : Évolution du temps de prise (T_m) en fonction de la granulométrie du plâtre

En intégrant l'aire des pics 1 et 2 des thermogrammes de la figure V-6 en fonction du temps, nous obtenons l'avancement de la réaction. L'avancement des réactions d'absorption et d'hydratation α_i au temps t_i est défini de la façon suivante :

$$\alpha_i = \frac{h_i}{H_{tot}}$$

Avec

h_i = enthalpie mesurée entre t_0 et t_i

t_0 = moment où l'eau est introduite dans le creuset

H_{tot} = enthalpie obtenue en intégrant les 2 pics

Les résultats obtenus reposent sur deux hypothèses importantes :

Hypothèse 1 : Nous observons un seul type de réaction (une seule valeur d'enthalpie par pic). L'enthalpie est proportionnelle à la quantité de matière ayant réagi.

Hypothèse 2 : Le temps de réponse du calorimètre est très inférieur au temps caractéristique de la cinétique de la réaction observée. Il a été préalablement mesuré sur un Dirac à 2 min contre 45 min pour le temps caractéristique de la réaction d'hydratation.

La période d'induction et les temps t_d , t_m et t_f sont définis sur la figure 8 afin de caractériser la cinétique de la réaction d'hydratation. Chacun de ces indicateurs correspond à une étape déterminante de la réaction et donne des informations importantes pour la mise en œuvre du produit.

La période d'induction est définie comme le temps nécessaire à l'apparition des premiers cristaux de gypse qui permettent la cristallisation du semihydrate. Le temps de début de prise t_d correspond au moment où les cristaux de gypse commencent à croître, le temps de prise t_m correspond au moment où la vitesse de la réaction d'hydratation est maximale (abscisse du point d'inflexion de la courbe sigmoïdale $\alpha = f(\text{temps})$). Enfin le temps de fin de prise t_f correspond au moment où le mélange est complètement cristallisé.

L'avancement de la réaction en fonction du temps pour les deux tranches granulométriques extrêmes ($53 < G < 75 \mu\text{m}$ et $150 < G < 180 \mu\text{m}$) est présenté sur la figure V-8 suivante.

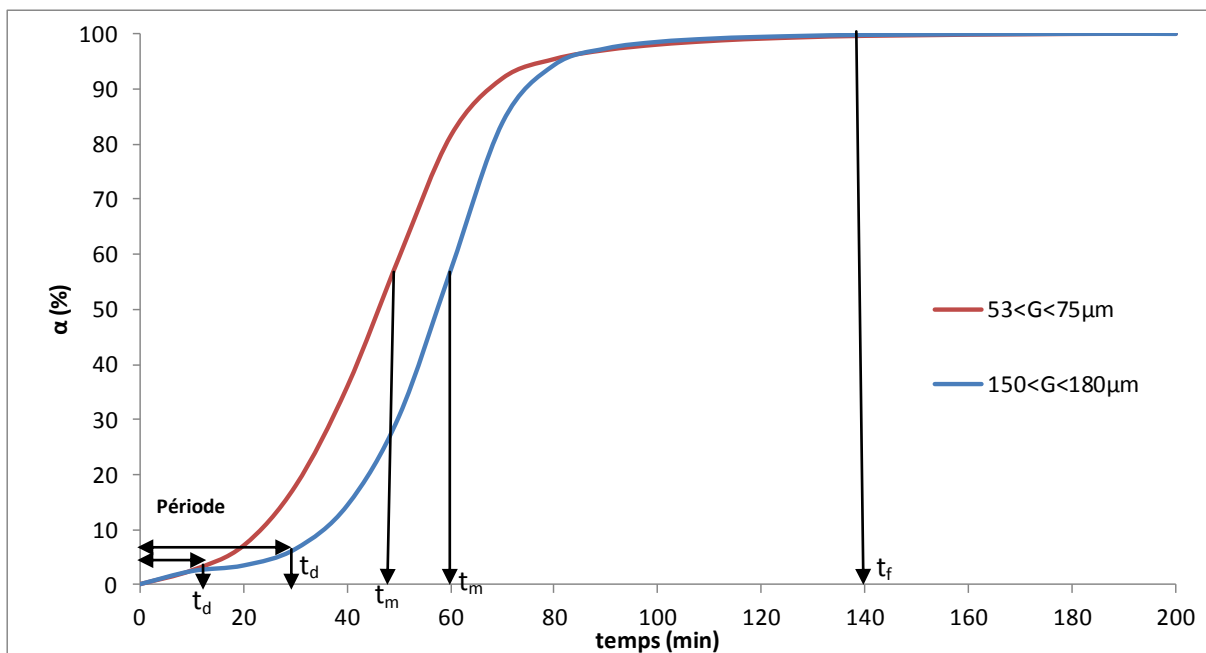


Figure V-8 : Courbe d'avancement obtenue lors de l'hydratation de plâtre.

On constate que pour la tranche de plus grande granulométrie ($150 < G < 180 \mu\text{m}$), la période d'induction est plus longue (30 min) que pour une tranche de granulométrie plus petite ($53 < G < 75 \mu\text{m}$) (10 min). Toutefois on constate que le temps de fin de prise est le même pour les deux granulométries (140 min).

Plus les grains sont gros, plus l'amorçage de la réaction est lent mais dès qu'elle a commencé elle devient plus rapide.

D'une manière générale, plus le plâtre est grossier, plus le temps de prise est long. Ceci peut s'expliquer par une plus petite surface de contact eau-plâtre pour les particules de grande taille. Le calcul suivant permet de comprendre la relation entre la surface de contact eau-plâtre (S) et le diamètre moyen (D) des particules.

Soient V le volume total occupé par les particules de diamètre moyen D et v le volume d'une particule. Les particules sont assimilées à des sphères.

$$v = \frac{4}{3} \pi D^3/8$$

$$v = D^3\pi/6$$

On peut en déduire le nombre de particules n contenues dans le volume V :

$$n = V/v$$

$$= (6*V)/(\pi*D^3)$$

Ainsi la surface de contact eau-plâtre S pour n particules de surface s est :

$$S = n*s$$

$$= n*D^2/4$$

$$= (3*V)/(2*D)$$

La surface de contact eau-plâtre est donc inversement proportionnelle au diamètre moyen des particules. La petite surface de contact eau-plâtre, dans le cas des plâtres grossiers, diminue la réactivité et par la suite ralentit l'hydratation, du fait de la percolation plus lente de l'eau. Les courbes d'avancement en fonction du temps, présentées Figure V-8 confirment cette hypothèse.

II-2 Mesure de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme

L'essai suivant est réalisé avec uniquement du ciment portland 32,5. L'hydratation est effectuée avec un rapport massique eau/ciment de 0,6. La courbe calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-9.

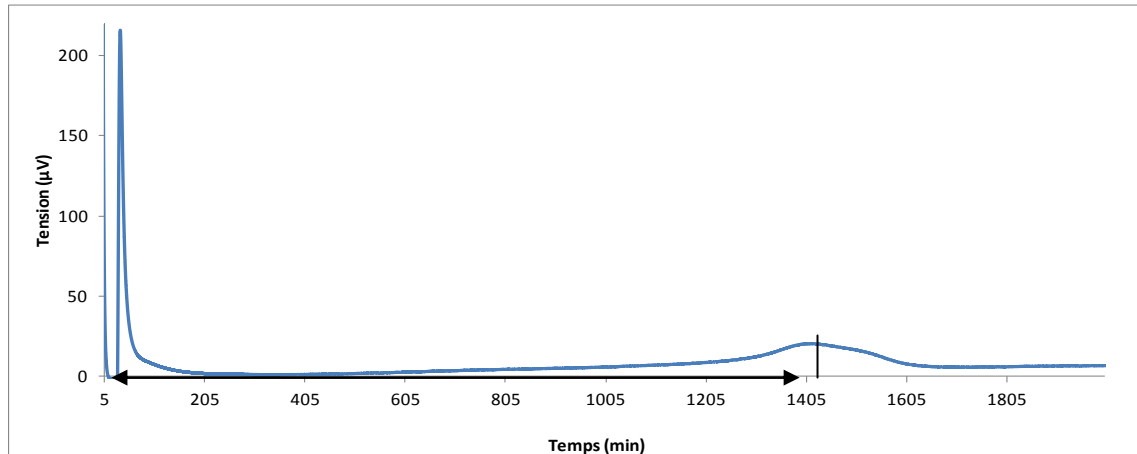


Figure V-9 : Thermogramme obtenu lors de l'hydratation du ciment portland

La figure V-9 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation du ciment qui est de 506 ± 2 J/g. Le temps de prise du ciment est de 1383 ± 3 min (soit environ 23 heures). Le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de 68 ± 3 min soit 20 fois plus rapide que le ciment.

La pâte de ciment hydraté est le résultat de réactions chimiques entre l'eau et les composés du ciment. Il s'agit d'un processus complexe (chapitre I paragraphe IV-2-2) dans lequel les principaux composés du ciment C3S (alite), C2S (bélite), C3A (aluminate tricalcique), et C4AF (aluminoferrite tétracalcique) réagissent pour former de nouveaux composés insolubles qui entraînent la prise et le durcissement progressif du matériau.

L'étude des réactions d'hydratation des composants du ciment dissocie artificiellement des mécanismes dont le déroulement est, dans les faits, simultané.

III-Influence des charges sur la réaction d'hydratation des matrices

III-1 Réaction d'hydratation du plâtre + ciment

L'essai suivant est effectué afin d'observer la réaction d'hydratation du plâtre en présence de ciment. L'essai est réalisé avec un mélange 50 %_v de plâtre + 50 %_v de ciment avec un rapport e/p de 0,6. La courbe calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-10.

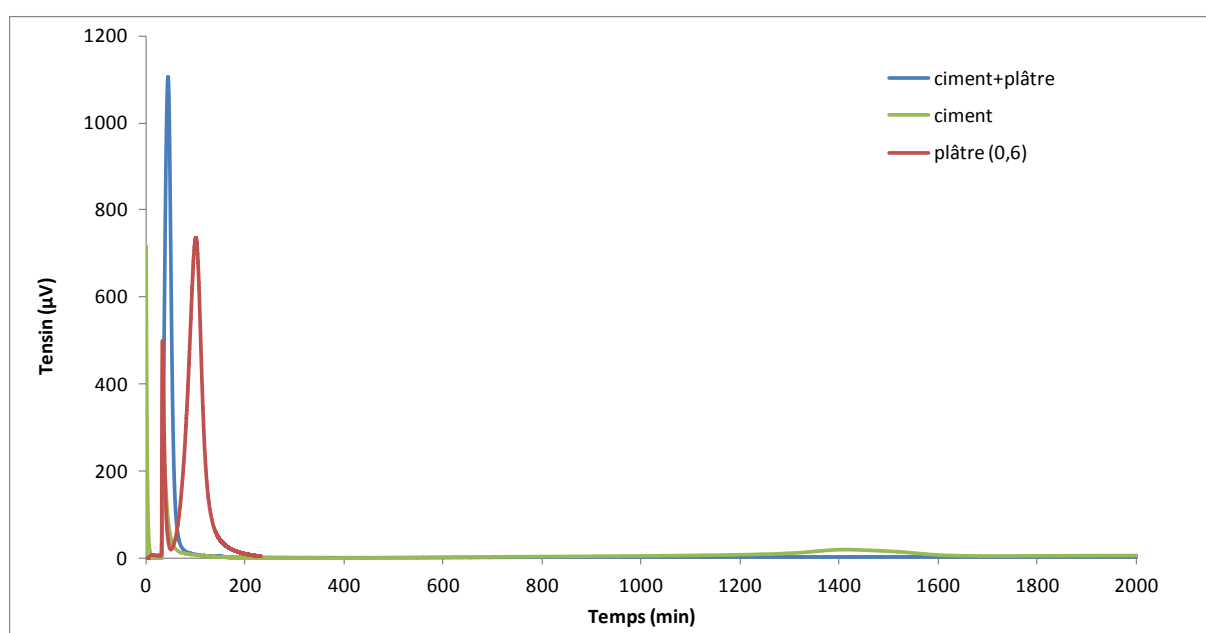


Figure V-10 : Courbe calorimétrique obtenue lors de l'hydratation de 50 % plâtre + 50 % de ciment

Sur la figure V-10 on constate qu'il n'y a qu'un seul pic qui correspond au pic de mouillage. On constate également que ce pic est beaucoup plus intense (1335 μV) que le pic de mouillage du plâtre seul (500 μV) et que le pic de mouillage du ciment seul (216 μV). Le mélange du plâtre et du ciment a une prise beaucoup plus lente.

III-2 Réaction d'hydratation du plâtre industriel + perlite + vermiculite

Nous avons effectué une mesure d'hydratation de la perlite seule par calorimétrie isotherme et nous avons constaté que la perlite présente très peu d'effet thermique (-

0,22 J/g). De même pour la vermiculite et nous avons constaté qu'elle présentait un effet thermique très faible (-2,5 J/g).

La figure IV-11 suivante regroupe les thermogrammes obtenus pour un mélange 50 %_v (824 mg) de plâtre + 50 %_v (66,30 mg) de perlite, un mélange 50 %_v (825 mg) de plâtre + 50 %_v (94 mg) de vermiculite et un mélange 33% plâtre+ 33 % vermiculite+ 33 % perlite (418 mg de plâtre + 56 mg de vermiculite + 51 mg de perlite) avec un e/p de 0,6.

Toutes les mesures ont été effectuées trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

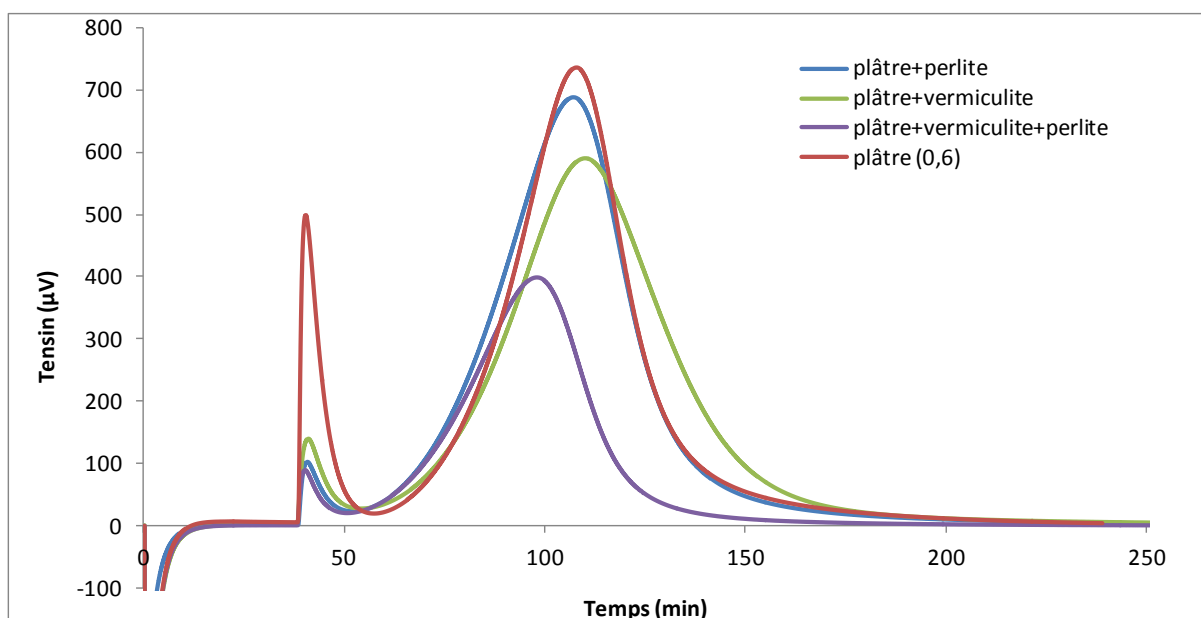


Figure V-11: Thermogrammes obtenus pour un mélange 50 %_v de plâtre + 50 %_v de perlite, un mélange 50 %_v de plâtre + 50 %_v de vermiculite et un mélange 33 %_v plâtre+ 33 %_v vermiculite+ 33 %_v perlite

Le tableau V-3 suivant présente les résultats obtenus à partir des thermogrammes précédents. Il regroupe les valeurs d'enthalpies obtenues, dans la première colonne en fonction de la quantité de mélange et dans la seconde colonne en fonction de la quantité de plâtre. La troisième colonne représente le temps de prise du mélange.

Composition	$\Delta H \pm 2 \text{ J/g de poudre}$	$\Delta H \pm 2 \text{ J/g de plâtre}$	$T_m \pm 3 \text{ min}$
Plâtre	-103	-103	68
Plâtre+perlite	-66	-104	71
Plâtre + vermiculite	-41	-103	69
Plâtre+perlite+vermiculite	-71	-103	60

Tableau V-3 : Récapitulatif des données obtenues à partir des thermogrammes (figure V-11)

On constate que peu importe ce que l'on ajoute au plâtre le phénomène d'adsorption est amorti.

L'enthalpie totale mesurée pour le mélange plâtre + perlite est de $-66 \pm 2 \text{ J/g}$ de poudre (plâtre + perlite). Nous avons observé dans le paragraphe précédent (III-3) que la perlite seule avait peu d'effet thermique ($0,2 \text{ J/g}$), lorsqu'elle est associée au plâtre on constate que la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation du plâtre + perlite ($-104 \pm 2 \text{ J/g}$ de plâtre) est la même que celle dégagée par le plâtre seul ($-103 \pm 2 \text{ J/g}$). On peut donc dire que la perlite n'a pas d'effet sur la réaction d'hydratation du mélange plâtre + perlite.

Le temps de prise est de $71 \pm 3 \text{ min}$ pour le mélange plâtre + perlite et le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de $68 \pm 3 \text{ min}$ on peut donc en déduire que l'ajout de perlite n'a pas d'influence sur le temps de prise du plâtre industriel.

Concernant le mélange plâtre+vermiculite l'enthalpie totale mesurée est de -41 J/g de poudre.

Nous avons observé que la vermiculite seule avait peu d'effet thermique ($2,5 \text{ J/g}$), lorsqu'elle est associée au plâtre on constate que la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation du plâtre + vermiculite ($-104 \pm 2 \text{ J/g}$ de plâtre) est la même que celle dégagée par le plâtre seul ($-103 \pm 2 \text{ J/g}$ de plâtre). On peut donc dire que la vermiculite n'a pas d'effet sur la réaction d'hydratation du mélange plâtre + vermiculite et la totalité du plâtre est transformée.

Le temps de prise est de 69 ± 3 min pour le mélange plâtre + vermiculite et le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de 68 ± 3 min on peut donc en déduire que l'ajout de vermiculite n'a pas d'influence sur le temps de prise du plâtre industriel.

La quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation du mélange plâtre + vermiculite + perlite est de $-71,87 \pm 2$ J/g de poudre. L'enthalpie ramenée à un gramme de plâtre est de -103 J/g ce qui signifie que la totalité du plâtre est transformée et que l'ajout de la perlite et de la vermiculite n'influe pas sur la transformation de ce dernier.

Le temps de prise est de 60 ± 3 min pour le mélange plâtre + perlite + vermiculite et le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de 68 ± 3 min.

III-3 Réaction d'hydratation du ciment + vermiculite

L'essai suivant est effectué afin d'observer si l'ajout de vermiculite avait un effet sur la réaction d'hydratation du ciment (courbe bleue). L'essai est réalisé sur un mélange de 50 %_v (820 mg) de ciment + 50 %_v (94 mg) de vermiculite, la courbe calorimétrique obtenue (courbe rouge) est présentée sur la figure V-12.

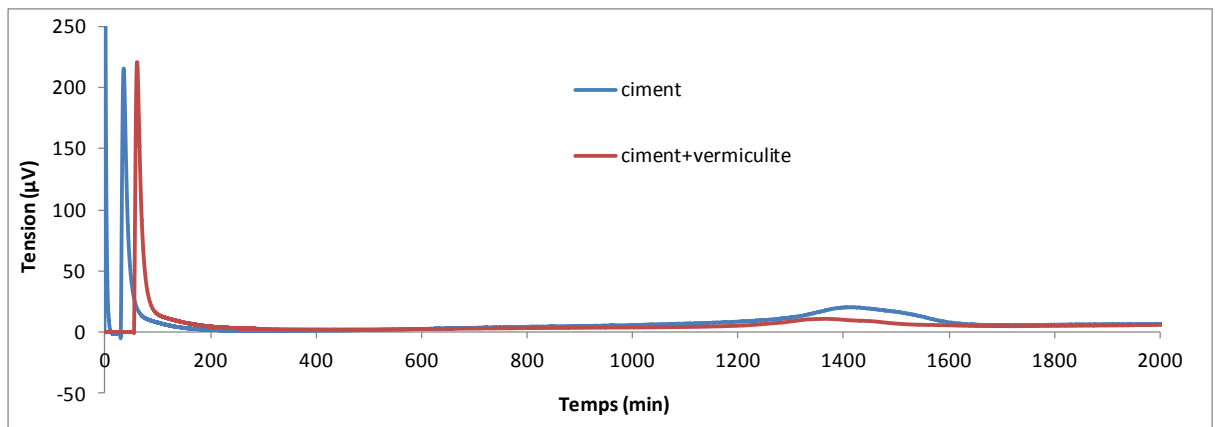


Figure V-12: Superposition des courbes obtenues en calorimétrie isotherme pour le ciment seul (courbe bleue) et le mélange 50 %_v ciment + 50 %_v vermiculite (courbe rouge)

La figure V-12 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation du ciment + vermiculite qui est de -504 ± 2 J/g. de poudre. L'enthalpie du ciment seul est de -506 ± 2 J/g. Nous avons observé que la vermiculite seule avait peu d'effet thermique ($-2,5$ J/g). La figure V-12 met en évidence que la vermiculite n'a pas d'effet sur la réaction d'hydratation lorsqu'elle est associée au ciment.

III-4 Réaction d'hydratation du ciment + perlite

L'essai suivant est effectué afin d'observer si l'ajout de perlite a un effet sur la réaction d'hydratation du ciment. L'essai est réalisé sur un mélange de 50 %_v (827 mg) de ciment + 50 %_v (60 mg) de perlite, la courbe calorimétrique obtenue (courbe verte) est présentée sur la figure V-13.

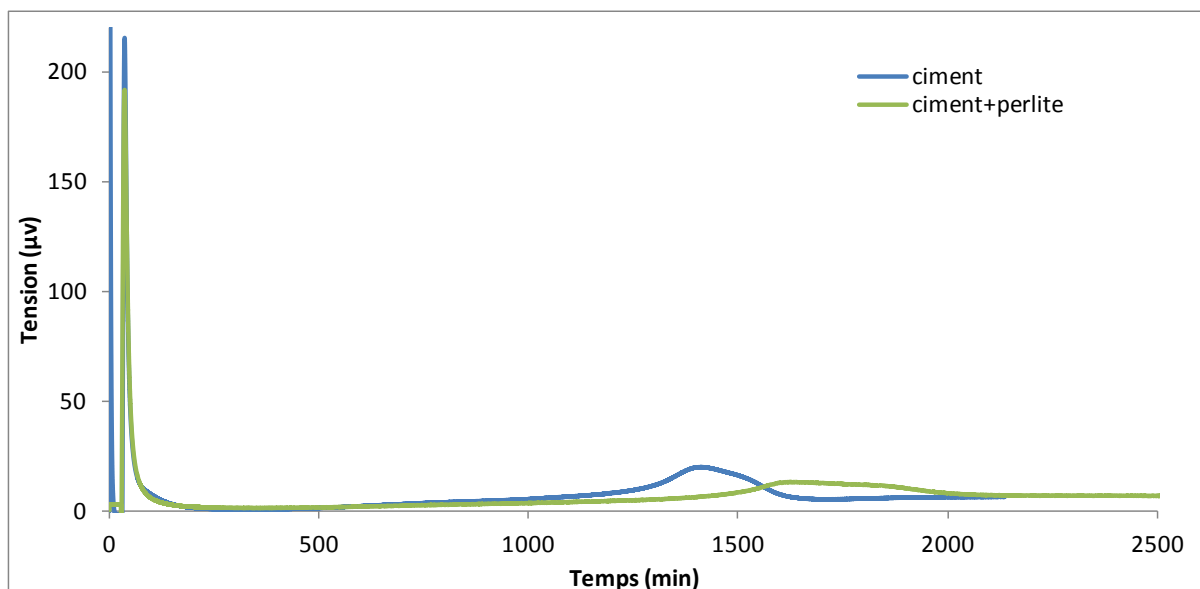


Figure V-13 : Superposition des courbes obtenues en calorimétrie isotherme pour le ciment seul (courbe bleue) et le mélange 50 %_v ciment + 50 %_v perlite (courbe rouge)

La figure V-13 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation du ciment + perlite qui est de -577 ± 2 J/g de poudre. L'enthalpie du ciment seul est de -506 ± 2 J/g. La figure V-13 met en évidence que la perlite n'a pas d'effet sur la réaction d'hydratation lorsqu'elle est associée au ciment.

IV- Perspectives

Dans l'avenir ces projetés pourraient être utilisés également en tant que colle, pour cela nous nous sommes intéressés à deux adjuvants qui permettraient d'améliorer les propriétés d'adhésion, le carbonate de calcium et la cellulose.

IV-1 Réaction d'hydratation du plâtre industriel + carbonate de calcium

L'essai suivant est réalisé avec un mélange de 95%_m de plâtre + 5%_m de carbonate de calcium. L'hydratation du mélange est effectuée avec un rapport massique de 0,6. La courbe calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-14.

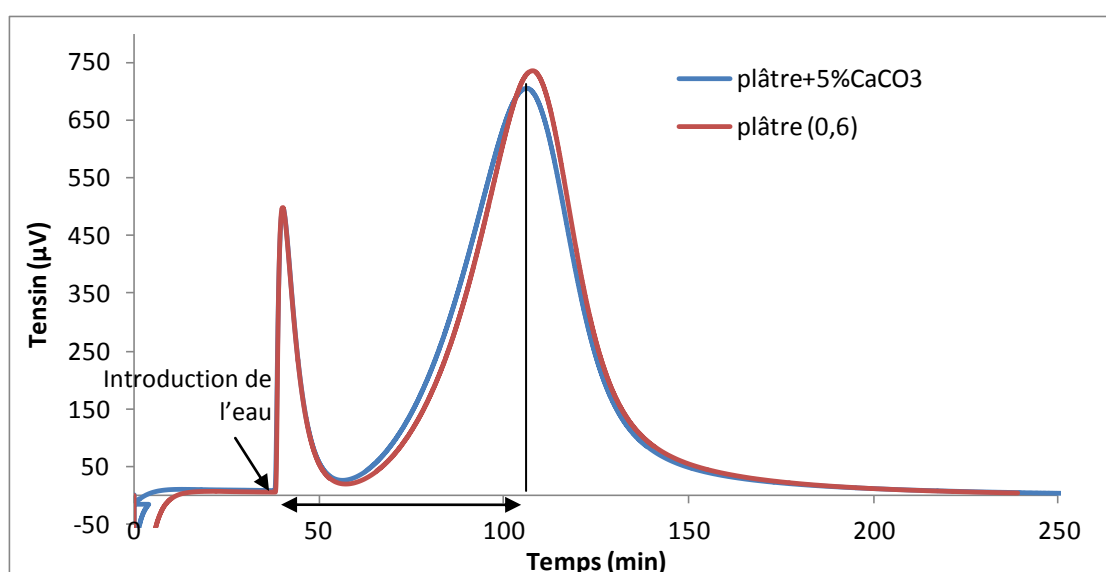


Figure V-14: Courbe calorimétrique obtenue lors de l'hydratation de 95 %_m de plâtre + 5 %_m de CaCO_3

La figure V-14 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation (-104 ± 2 J/g de plâtre). L'enthalpie de la réaction d'hydratation du plâtre seul (-103 ± 2 J/g). On peut donc dire que le carbonate de calcium n'a aucun effet thermique sur la réaction d'hydratation.

Le temps de prise est de 68 ± 3 min pour le mélange plâtre + CaCO_3 et le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de 68 ± 3 min on peut donc en déduire que l'ajout de carbonate de calcium n'a pas d'influence sur le temps de prise du plâtre industriel.

IV-2 Réaction d'hydratation du plâtre + cellulose

Nous avons effectué une mesure d'hydratation de la cellulose seule par calorimétrie isotherme et nous avons constaté que cette dernière n'a pas d'effet thermique.

La figure V-15 suivante représente les thermogrammes du plâtre, plâtre +1%_m de cellulose et plâtre + 2%_m de cellulose.

L'hydratation des mélanges est effectuée avec un rapport massique eau/plâtre de 0,6.

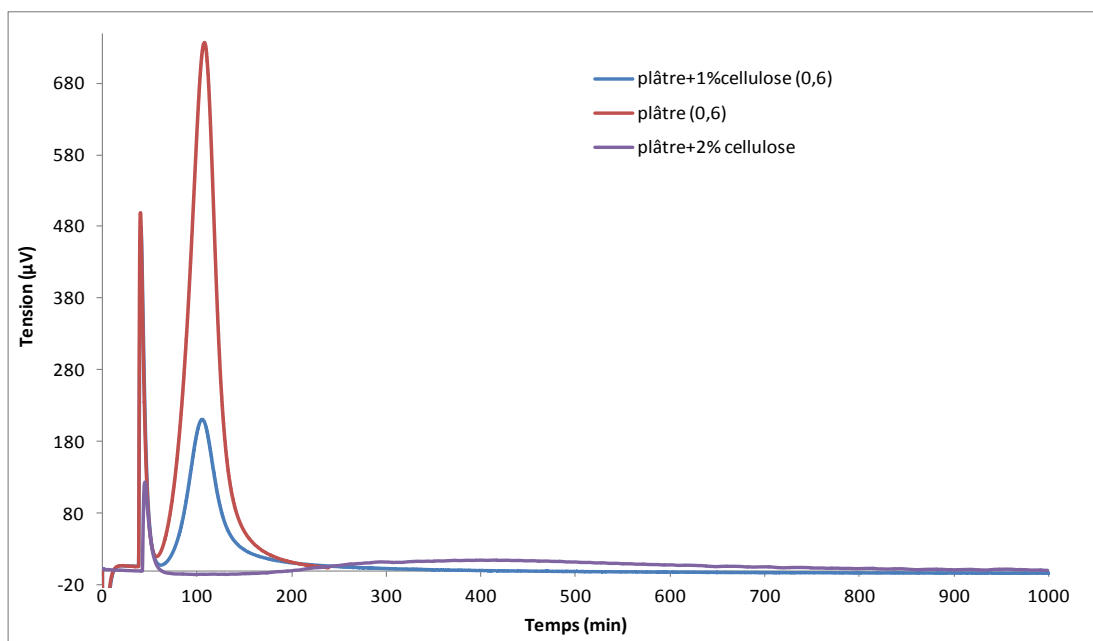


Figure V-15 : Thermogrammes obtenus lors de l'hydratation de 99 %_m de plâtre + 1%_m de cellulose, 98 %_m de plâtre + 2%_m de cellulose et du plâtre

Le tableau V-4 suivant regroupe les données obtenues à partir des thermogrammes de la figure V-15.